

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-183140

(P2003-183140A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

A 6 1 K 7/13  
D 0 6 P 3/10

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13  
D 0 6 P 3/10

テーマコード\*(参考)  
4 C 0 8 3  
4 H 0 5 7

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-391024(P2001-391024)

(22)出願日 平成13年12月25日(2001.12.25)

(71)出願人 000000918

花王株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 ハルトムット ムーリング  
ドイツ国 64342 ゼーヘイム-ユーゲン  
ヘイム、カロリネン エスティーアール.  
17

(74)代理人 100068700  
弁理士 有賀 三幸 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヒト毛髪の染色方法

(57)【要約】

【解決手段】次の工程(A)～(F)：

(A)反応性染料を含み、pH2～5の組成物を、ヒト毛髪に適用する、(B)約5～45分間放置する、  
(C)必要により、すすぎ、乾燥する、(D)pH7.5～12の組成物を適用する、(E)1～20分間放置する、(F)染色された毛髪をすぐかシャンプーし、乾燥させる、を含むことを特徴とするヒト毛髪の染色方法。

【効果】繰り返し適用しても毛髪を傷めることができず、毛髪を永続的に染色することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の工程(A)～(F)：

(A) 反応性染料を含み、pH2～5の組成物を、ヒト毛髪に適用する、(B) 約5～45分間放置する、  
 (C) 必要により、すすぎ、乾燥する、(D) pH7.5～12の組成物を適用する、(E) 1～20分間放置する、(F) 染色された毛髪をすぐかシャンプーし、乾燥させる、を含むことを特徴とするヒト毛髪の染色方法。

【請求項2】 工程(A)で適用する組成物が、少なくとも1つのビニルスルホニル基を有する反応性染料を含有するものである請求項1記載の染色方法。

【請求項3】 工程(A)で適用する組成物が、少なくとも1つのスルファトエチルスルホニル基を有する反応性染料を含有するものである請求項1記載の染色方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光、シャンプー処理及び環境の影響に対する安定性等の良好な染色特性を有し、長く持続する染色を与え、しかも繰り返し適用しても毛髪を傷めない、ヒト毛髪の染色方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ヒト毛髪を染色するには、基本的に2種の方法がある。そのひとつは、直接染料による染色で、繰り返し適用しても、毛髪を傷めることがない。しかし、直接染料は毛髪表面に付着するだけなので、その染色は短期間にしか持続せず、度々のシャンプー処理や、環境の影響等により、消えてしまう。

【0003】他の方法は、酸化染料前駆体と酸化剤からなる酸化染料による染色である。これらの物質は毛髪と直接反応するため、永続的な染毛を行うことができるが、この方法で、短期間に繰り返し染色すると、毛髪を傷める場合がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ヒト

毛髪を傷めることなく、永続的な染色を行うことができる方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、後記工程(A)～(F)を含む方法によりヒト毛髪を染色すれば、環境の影響やシャンプー処理に対して安定で、毛髪を傷めることなく、酸化染料と同様の永続的な染色が得られることを見出した。

## 【0006】本発明は、次の工程(A)～(F)：

(A) 反応性染料を含み、pH2～5の組成物を、ヒト毛髪に適用する、(B) 約5～45分間放置する、  
 (C) 必要により、すすぎ、乾燥する、(D) pH7.5～12の組成物を適用する、(E) 1～20分間放置する、(F) 染色された毛髪をすぐかシャンプーし、乾燥させる、を含むことを特徴とするヒト毛髪の染色方法を提供するものである。

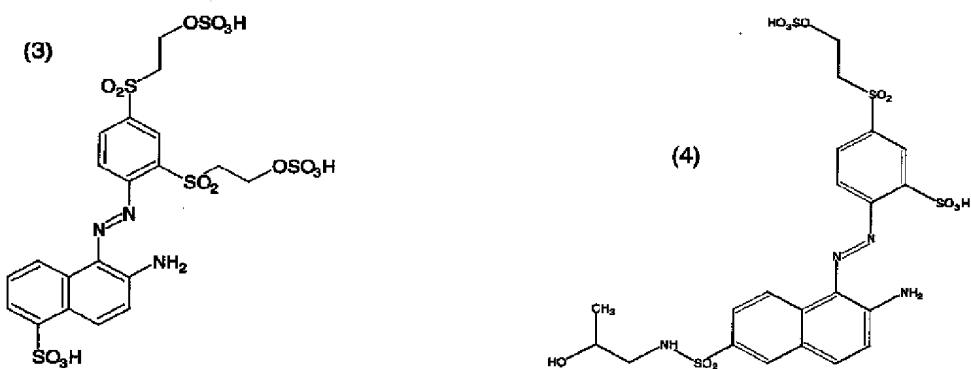
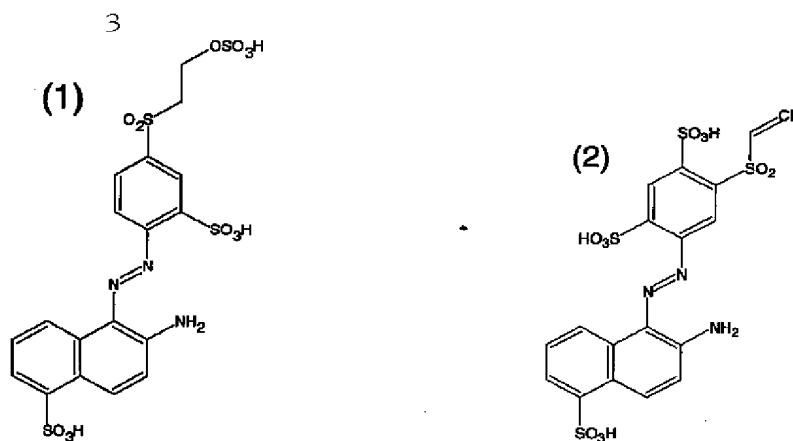
## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の工程(A)で用いる反応性染料は、染色成分として知られており、分子中に少なくとも1つの活性基を有し、基質(本発明の場合は毛髪ケラチン)中の官能基と反応して結合する。このような反応性染料は、例えば「Rompp Chemie Lexikon」第9版、第3805-3806頁に規定されており、通常、親水基を有する。本発明において、好ましい反応性染料は、少なくとも1つのビニルスルホニル基を有するか、又は硫酸を分離してビニルスルホニル基になるスルファトエチルスルホニル基を少なくとも1つ有するもので、これらが毛髪ケラチンの活性基と反応するものである。

【0008】特に好ましい反応性染料は、次式(1)～(25)で表される化合物又はその塩である。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

## 【0009】

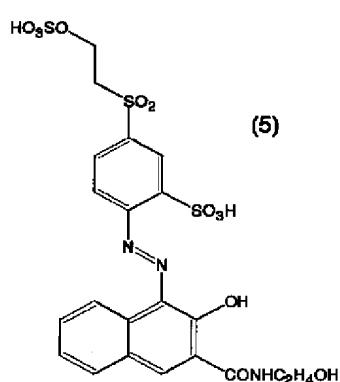
## 【化1】



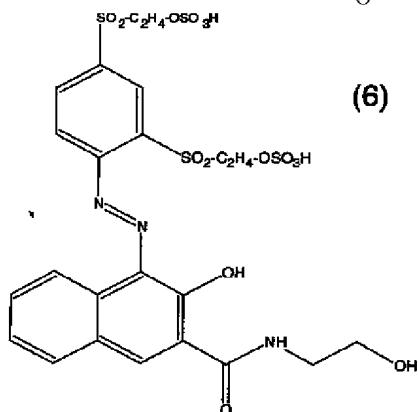
【0010】

\* \* 【化2】

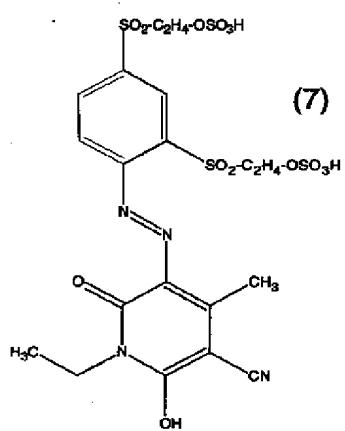
5



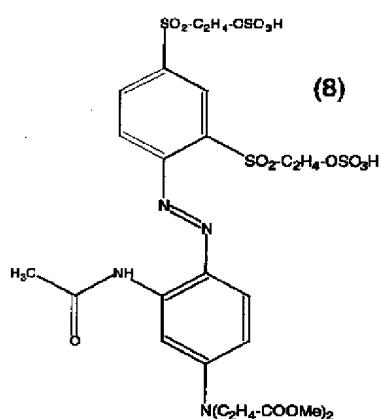
6



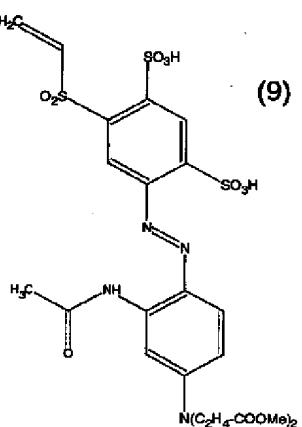
(7)



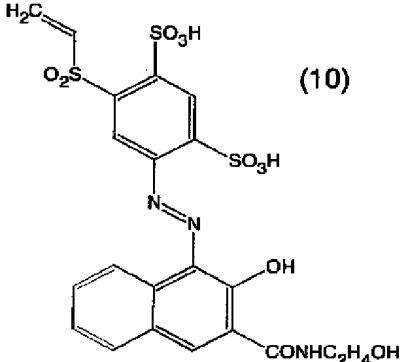
(8)

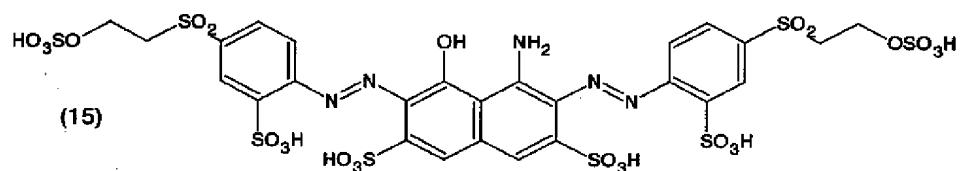
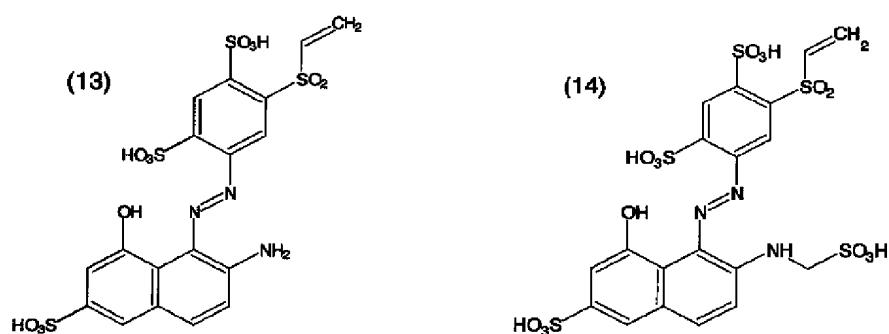
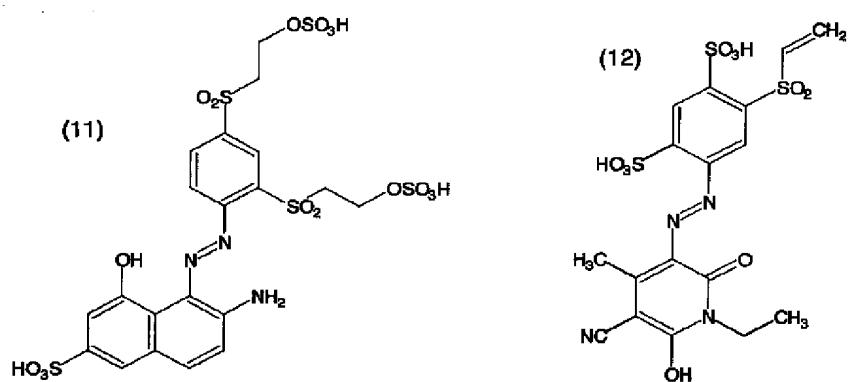


(9)



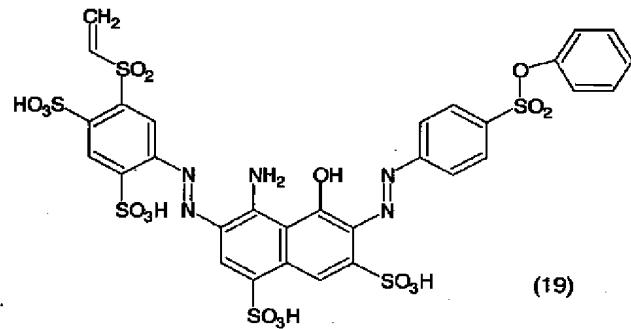
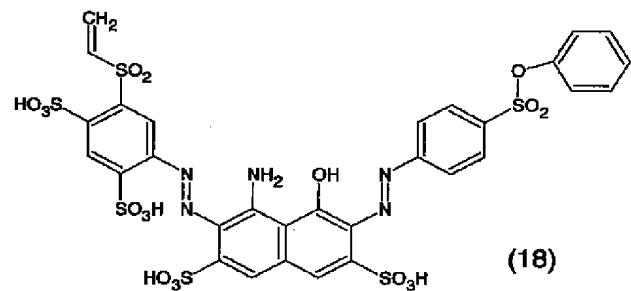
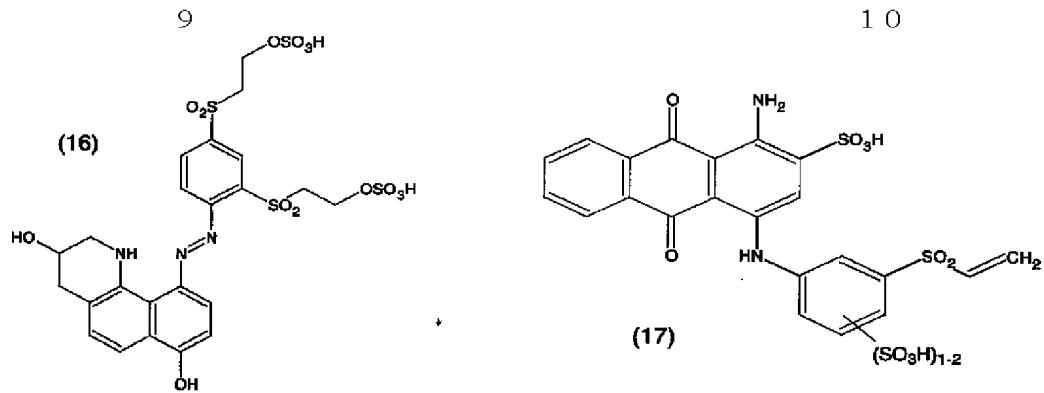
(10)





【0012】

\* \* 【化4】

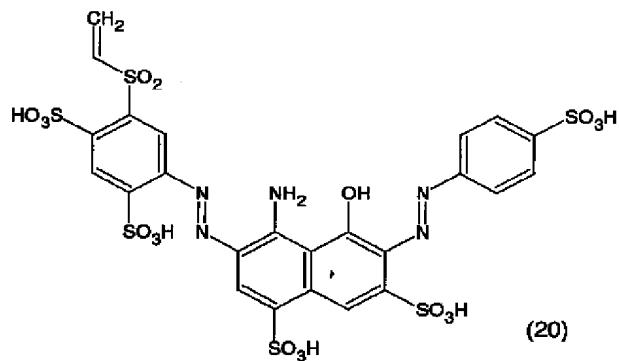


【0013】

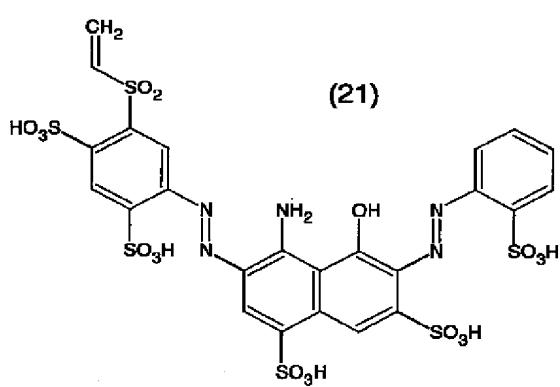
\* \* 【化5】

1 1

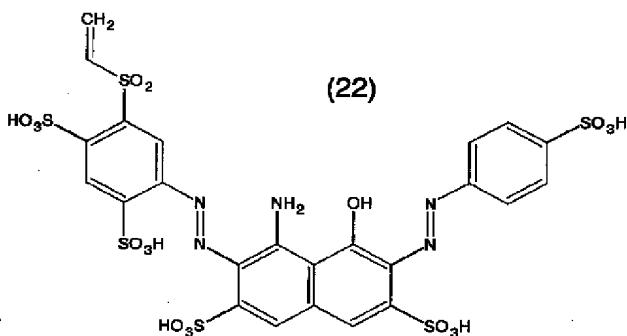
1 2



(21)



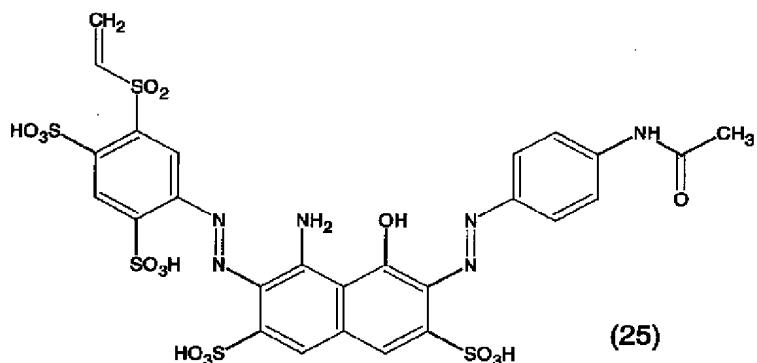
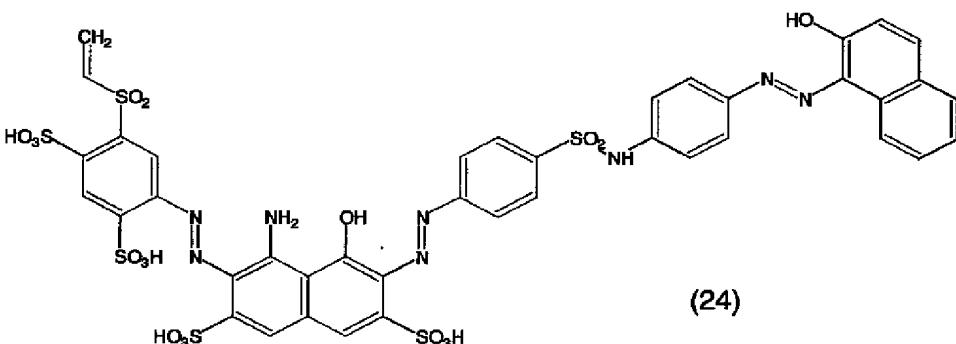
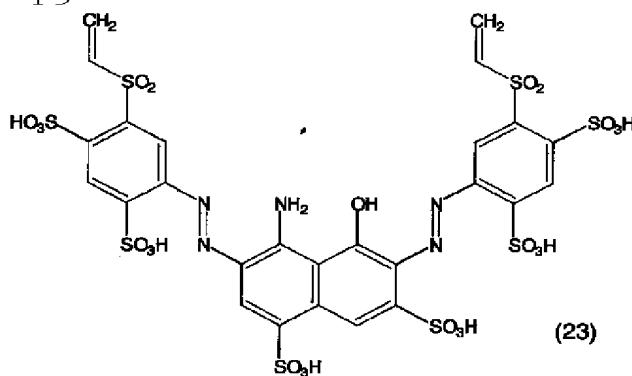
(22)



【0014】

\* \* 【化6】

13



【0015】また、トリアジン、ピラジン、ピリミジン等の複素環式基（ハロゲン原子を有しても良い）を有する反応性染料も好ましい。染色基としては、例えばジアゾ基、アントラキノン、フタロシアニン及びジオキサン構造が好ましい。

【0016】反応性染料は、毛髪に適用するため、染毛剤に通常用いられる基剤、好ましくは溶液、エマルジョン、ゲル、（フォーム）エアゾールに配合される。基剤には、このような組成物に通常用いられる成分、例えば界面活性剤、増粘剤、香料、安定化剤、可溶化剤、天然及び／又は合成高分子、錯化剤等や、例えば、K.Schrad er著「Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika」第2版（1989）第796-798頁等に記載されている成分を配合できる。

【0017】毛髪に適用する組成物中における反応性染\*

料の配合量は、その構造や、所望の染色強度により異なるが、通常、全組成中に約0.01～5重量%、特に約0.05～2.5重量%、更に約0.1～1重量%が好ましい。また、色調の微調整のため、直接染料を配合することもできる。

【0018】組成物のpHは、pH2～5、好ましくはpH約2.5～4である。この場合、乳酸、リンゴ酸、クエン酸等の有機カルボン酸、特にヒドロキシ酸を1～10重量%程度用い、緩衝系とするのが好ましい。更に、酸性染料に対して浸透促進効果を示すことが知られている親水性有機溶剤を5～50重量%、特に10～40重量%含む水性基剤とするのが好ましい。かかる親水性有機溶剤としては、ベンジルアルコール、ベンジルオキシエタノール、プロピレンカーボネート、メチルビロリドン等が挙げられる。このように親水性有機溶剤を含

む酸性基剤とすることにより、反応性染料が毛髪に効果的に浸透する。

【0019】このような酸性の反応性染料組成物は、ヒト毛髪に適用した後、約5～45分間、好ましくは約10～30分間放置する（工程（B））。この時間は、熱処理により、短縮することができる。

【0020】工程（B）と（D）の間、すなわち、酸性の反応性染料組成物の処理と、アルカリ組成物の適用の間に、工程（C）として、中間に毛髪をすすぎ、乾燥する工程を含めることができる。

【0021】次いで、pH 7.5～12、好ましくはpH 8～11、特に好ましくはpH 8.5～10のアルカリ組成物を毛髪に適用する（工程（D））。アルカリ剤としては、アンモニア、モノエタノールアミンや；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸アルカリ及び炭酸水素アルカリが好ましい。また、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、他のヒドロキシアルカノールアミン等の他のアルカリ剤も使用できる。

【0022】アルカリ組成物は、溶液、エマルジョン、分散液、ゲル、（フォーム）エアゾール等の形態にでき、更に他の成分、例えばコンディショニング剤等の、このような組成物に通常用いられる成分を配合することもできる。

【0023】アルカリ組成物を毛髪に適用した後、1～20分間、好ましくは約5～15分間放置する（工程 \*

（酸性の染料基剤溶液）

|              |            |
|--------------|------------|
| プロピレンカーボネート  | 25.0 (重量%) |
| エタノール        | 5.0        |
| PEG-40硬化ひまし油 | 3.0        |
| 乳酸           | 5.0        |
| 3.2%水酸化ナトリウム | pH 3.5とする量 |
| 反応性染料（表1）    | 0.1        |
| 水            | 残量         |

【0029】

【表1】

\* (E)）。その後、染色された毛髪をすぐかシャンプーし、乾燥させる（工程（F））。

【0024】過酸化物処理を行うと、毛髪を更に明るくすることができる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、繰り返し適用しても毛髪を傷めることなく、毛髪を永続的に染色することができる。

【0026】

10 【実施例】実施例1

ブリーチしたヒト毛髪束を湿らせ、表1に示す反応性染料を0.1重量%含有する組成物を、各毛髪束に均一に適用した。室温で15分間放置した後、毛髪束をすすぎ、乾燥した。次いで、アルカリ組成物として、塩化アンモニウム2.70重量%、及び25重量%アンモニアを3.36重量%含有する水溶液（pH 9.6）を、毛髪束に適用した。毛髪束を室温で10分間放置した後、すすぎ、乾燥した。

20 【0027】得られた毛髪束について、毛髪への染料の付着性として、毛髪束を50%ビリジン水溶液で72時間抽出することにより、毛髪ケラチンと反応した染料の量を測定した。ビリジンにより、より多くの染料が抽出されれば、染料の結合割合、すなわち染色効果は低いことを意味する。

【0028】

| 反応性染料<br>(式) | 毛髪から抽出さ<br>れる染料(%) | 色 |
|--------------|--------------------|---|
| (7)          | 11                 | 黄 |
| (10)         | 12                 | 赤 |
| (11)         | 13                 | 紫 |
| (9)          | 18                 | 赤 |
| (8)          | 19                 | 赤 |
| (6)          | 29                 | 黄 |
| (1)          | 32                 | 赤 |
| (4)          | 33                 | 赤 |
| (5)          | 38                 | 橙 |
| (12)         | 19                 | 黄 |
| (2)          | 25                 | 赤 |
| (3)          | 12                 | 赤 |
| (20)         | 2                  | 青 |
| (21)         | 2                  | 青 |
| (17)         | 2                  | 青 |
| (18)         | 6                  | 青 |
| (19)         | 4                  | 青 |
| (22)         | 8                  | 黒 |
| (23)         | 3                  | 黒 |
| (24)         | 21                 | 黒 |
| (25)         | 2                  | 黒 |

10

20

## フロントページの続き

(72)発明者 ベレント ヌッケル

ドイツ国 64372 オバールーラムスタッ  
ト, エスティー. -アンドレーエスティー  
アール. 17

Fターム(参考) 4C083 AB032 AC102 AC302 AC432

AC791 AC792 AC842 BB21  
CC36 DD23 DD27 EE06 EE07  
EE26

(72)発明者 ドミニク プラット

ドイツ国 64295 ダルムstatt, ホル  
ツホファレー 344H057 AA02 BA07 CA11 CB18 CB34  
CB45 CB55 CC03 DA01 DA21  
HA03 HA13

**DERWENT-ACC-NO:** 2003-573044

**DERWENT-WEEK:** 200354

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Method for dyeing hairs, involves applying hair dye composition to hairs, leaving for preset time, rinsing, drying, applying another composition, leaving for preset time, followed by rinsing and drying dyed hair

**INVENTOR:** MOEHRING H; NOECKER B ; PRATT D

**PATENT-ASSIGNEE:** KAO CORP [KAOS]

**PRIORITY-DATA:** 2001JP-391024 (December 25, 2001)

**PATENT-FAMILY:**

| <b>PUB-NO</b>   | <b>PUB-DATE</b> | <b>LANGUAGE</b> |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| JP 2003183140 A | July 3, 2003    | JA              |

**APPLICATION-DATA:**

| <b>PUB-NO</b> | <b>APPL-<br/>DESCRIPTOR</b> | <b>APPL-NO</b>    | <b>APPL-DATE</b>     |
|---------------|-----------------------------|-------------------|----------------------|
| JP2003183140A | N/A                         | 2001JP-<br>391024 | December<br>25, 2001 |

**INT-CL-CURRENT:**

| <b>TYPE</b> | <b>IPC DATE</b>   |
|-------------|-------------------|
| CIPP        | A61K8/00 20060101 |

|      |                   |
|------|-------------------|
| CIPS | A61K8/46 20060101 |
| CIPS | A61Q5/10 20060101 |
| CIPS | D06P3/10 20060101 |

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 2003183140 A

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Dyeing of hairs involves applying a hair dye composition (having pH of 2-5) containing reactive dye to hairs; leaving for 5-45 minutes; rinsing and drying if necessary; applying another composition (having pH of 7.5-12); leaving for 1-20 minutes; rinsing; and drying the dyed hairs.

USE - For dyeing hairs.

ADVANTAGE - The method enables effective hair dyeing, which is maintained for prolonged periods without causing damage of dyed hairs. The hair dye has excellent stability with respect to light and resistance to shampoo, which is used for rinsing the dyed hairs.

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

ORGANIC CHEMISTRY

Preferred groups: The dye has vinyl sulfonyl group(s) or ethyl sulfonyl group(s).

An acidic dye base solution was prepared by mixing (in wt.%) propylene carbonate (25.0), ethanol (5.0), polyethylene glycol-40 hardened castor oil (3.0), lactic acid (5.0), 32% sodium hydroxide (for adjusting pH to 3.5), water (remaining quantity) and reactive dye (0.1) of formula 5. The dye base solution was

applied to hairs, left for 15 minutes, rinsed and dried. Then, 2.70 wt.% of aqueous ammonium chloride solution (pH 9.6) was applied, left for 10 minutes, rinsed and dried. The amount of dye eluted from hairs using 50% aqueous pyridine solution was 2 %, hence concluded that the method improved dyeing property.

**TITLE-TERMS:** METHOD DYE HAIR APPLY COMPOSITION LEAVE  
PRESET TIME RINSE DRY FOLLOW

**DERWENT-CLASS:** D21 E24

**CPI-CODES:** D08-B06; E21-B05; E21-B06; E21-B07;  
E22-B02;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M4 \*01\*  
Fragmentation Code C316 F011 F012  
F013 F014 F015 F016 F432 G015 G017  
G020 G022 G023 G029 G100 G111 G221  
H100 H102 H103 H141 H211 H401 H402  
H421 H441 H481 H7 H713 H721 J011 J013  
J272 J331 J341 J521 K0 K4 K431 K442  
K499 K5 K534 L142 L640 M1 M121 M122  
M123 M145 M210 M211 M212 M240 M262  
M271 M272 M273 M281 M282 M311 M312  
M320 M321 M322 M332 M342 M349 M381  
M383 M391 M392 M413 M414 M510 M520  
M521 M531 M532 M540 M781 Q252 R023  
W003 W030 W031 W032 W033 W111 W121  
W122 W124 W131 W211 W251 W327 W336  
W526 Markush Compounds 009909101

Chemical Indexing M4 \*02\*  
Fragmentation Code C316 D012 D023  
E160 F011 F012 F013 F014 F015 F016  
F432 G015 G020 G021 G022 G023 G029  
G100 G111 G221 H100 H102 H141 H211  
H401 H402 H421 H441 H481 J011 J331  
J521 K0 K353 K4 K421 K431 K442 K499  
K5 K534 L142 L640 M1 M122 M123 M145

M210 M211 M212 M240 M273 M280 M281  
M311 M312 M313 M321 M322 M323 M331  
M332 M342 M383 M391 M392 M393 M412  
M413 M414 M510 M511 M520 M521 M531  
M532 M540 M781 Q252 R023 W003 W030  
W031 W032 W033 W111 W121 W122 W124  
W131 W211 W212 W251 W327 W336 W526  
Ring Index Numbers 03524 Markush  
Compounds 009909102

Chemical Indexing M4 \*03\*  
Fragmentation Code C316 G013 G017  
G023 G029 G112 G221 H1 H100 H141 H4  
H401 H441 H7 H713 H721 H8 K0 K4 K431  
K432 K442 K499 K5 K534 K599 M1 M122  
M129 M145 M149 M210 M212 M271 M281  
M320 M414 M510 M520 M533 M540 M781  
Q252 R023 W003 W030 W031 W032 W033  
W114 W122 W131 W211 W212 W251 W327  
W336 W526 Specific Compounds RAAQ5Y  
Registry Numbers 731031

Chemical Indexing M4 \*04\*  
Fragmentation Code C316 G010 G011  
G012 G013 G017 G019 G023 G029 G112  
G113 G221 H1 H100 H141 H4 H401 H441  
H7 H713 H721 H722 H8 J011 J341 K0 K4  
K431 K432 K442 K499 K5 K534 K599 M1  
M121 M122 M129 M145 M147 M149 M210  
M211 M212 M262 M271 M281 M282 M320  
M414 M510 M520 M533 M540 M781 Q252  
R023 W003 W030 W031 W032 W033 W114  
W122 W131 W211 W212 W251 W327 W336  
W526 Markush Compounds 009909103

Chemical Indexing M4 \*05\*  
Fragmentation Code C316 G013 G017  
G019 G022 G023 G029 G113 G221 G299 H1  
H100 H141 H4 H402 H442 H7 H713 H721  
H8 K0 K3 K353 K4 K431 K442 K499 K5

K534 K599 M1 M121 M122 M129 M145 M147  
M149 M210 M212 M271 M281 M320 M414  
M510 M520 M533 M540 M781 Q252 R023  
W003 W034 W116 W121 W123 W131 W211  
W251 W327 W336 W526 Markush Compounds  
009909104

Chemical Indexing M4 \*06\*  
Fragmentation Code C316 G017 G022  
G024 G111 G331 H1 H101 H142 H7 H713  
H721 K0 K4 K431 K442 K499 L9 L951 M1  
M112 M210 M212 M271 M281 M320 M414  
M510 M520 M532 M540 M781 Q252 R023  
W003 W013 W032 W211 W251 W327 W336  
W526 Markush Compounds 009909105

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2003-155150